

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re PATENT APPLICATION of
Sunamori, et al.

Confirmation No: Not Available
Attorney Docket No. 46441

Appln. No.: Not Available

Group Art Unit: Not Available
Examiner: Not Available

Filed: December 12, 2003

Title: METHOD FOR PRODUCING COLORANT EXCELLENT IN
COLOR DEVELOPMENT

December 12, 2003

SUBMISSION OF PRIORITY CLAIM AND PRIORITY DOCUMENT
IN ACCORDANCE WITH THE REQUIREMENTS OF RULE 55

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

It is respectfully requested that under the provisions of 35 U.S.C. 119/365, this application be given the benefit of the foreign filing date of the following, a certified copy of which is submitted herewith:

<u>Application No.</u>	<u>Country of Origin</u>	<u>Filed</u>
2003-106445	Japan	April 10, 2003

Respectfully submitted,

Manelli Denison & Selter, PLLC
Customer No. 20736

By Paul E. White, Jr.

Paul E. White, Jr.
Reg. No. 32,011
Tel. No.: (202) 261-1050
Fax No.: (202) 887-0336

2000 M Street, N.W.
Seventh Floor
Washington, D.C. 20036
(202) 261-1000

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2003年 4月10日
Date of Application:

出願番号 特願2003-106445
Application Number:

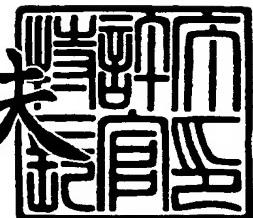
[ST. 10/C]: - [JP'2003-106445]

出願人 大成化工株式会社
Applicant(s):

2003年11月11日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願
【整理番号】 DA-03456
【提出日】 平成15年 4月10日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 C09D 7/14
【発明者】
【住所又は居所】 千葉県船橋市古和釜町788-64番地
【氏名】 砂盛 敬
【発明者】
【住所又は居所】 埼玉県三郷市早稲田2丁目4番6号107
【氏名】 門脇 史之
【発明者】
【住所又は居所】 東京都北区田端新町2丁目13番12号
【氏名】 野口 幸一
【発明者】
【住所又は居所】 千葉県習志野市本大久保5丁目4番10号 コーポ若葉
202
【氏名】 内田 英斗
【発明者】
【住所又は居所】 千葉県船橋市東中山2丁目5番1-204号
【氏名】 鳥海 和季
【特許出願人】
【識別番号】 592161213
【氏名又は名称】 大成化工株式会社
【代理人】
【識別番号】 100066692
【弁理士】
【氏名又は名称】 浅村 皓

【選任した代理人】**【識別番号】** 100072040**【弁理士】****【氏名又は名称】** 浅村 肇**【選任した代理人】****【識別番号】** 100120732**【弁理士】****【氏名又は名称】** 浅村 昌弘**【選任した代理人】****【識別番号】** 100102897**【弁理士】****【氏名又は名称】** 池田 幸弘**【手数料の表示】****【予納台帳番号】** 002901**【納付金額】** 21,000円**【提出物件の目録】****【物件名】** 明細書 1**【物件名】** 図面 1**【物件名】** 要約書 1**【プルーフの要否】** 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 発色性に優れた着色剤（カララント）の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 着色剤の製造方法であって、

粉末状色素物質の脱イオン水中の分散液をアニオン交換樹脂及び／又はカチオニン交換樹脂に接触させることにより、該分散液の電気伝導度が $25 \mu\text{S}/\text{cm}$ 以下になるまでイオン交換を行い、精製色素物質を得る工程；

カルボキシル基濃度又はカルボキシル基濃度とヒドロキシル基濃度との和が $0.001 \text{ mol}/\text{ml}$ 以上になるように調製されたバインダー樹脂の水溶液又は有機溶剤の溶液をアニオン交換樹脂及び／又はカチオニン交換樹脂と接触させて、精製バインダー樹脂溶液を得る工程；

該精製色素物質及び該精製バインダー樹脂溶液を混練して、着色剤前駆体を得る工程；及び

該着色剤前駆体を、アニオン交換樹脂及び／又はカチオニン交換樹脂に接触させる工程；

を含む、上記方法。

【請求項 2】 該液状着色前駆体を、アニオン交換樹脂及び／又はカチオニン交換樹脂に接触させた後、 $5000 \sim 15000 \text{ rpm}$ の超高速遠心分離に付することをさらに含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】 バインダー樹脂が、カルボキシル基を含有する重合性单量体の少なくとも一種とカルボキシル基もヒドロキシル基も含まない重合性单量体の少なくとも一種との共重合体、カルボキシル基を含有する重合性单量体の少なくとも一種、ヒドロキシル基を含有する重合性单量体の少なくとも一種及びカルボキシル基もヒドロキシル基も含まない重合性单量体の少なくとも一種の共重合体、又はそれらの混合物である、請求項 1 又は 2 に記載の方法。

【請求項 4】 請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の方法により得られる、着色剤。

【請求項 5】 請求項 1 に記載の精製色素物質。

【請求項 6】 請求項 1 記載の精製バインダー樹脂溶液。

【請求項 7】 請求項 1 記載の着色剤前駆体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、塗料、インキ、プラスティックス、或いは光を利用したIT機器部品に使用されるコーティング材等に使用される材料の分野において、該材料の着色の用に供せられる着色剤（カララント）に関する。さらに詳しくは、該着色剤（カララント）において、該カララントを構成する色素物質が本来持っている吸収スペクトルを最大限に活用することにより、発色性の優れたカララントを得るための該カララントの製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

上記の技術分野において使用される色づけされている材料は、一般に、顔料又は染料等の色素物質を使用目的に適合するバインダーとなる、主として樹脂物質の中に直接的に分散する手法により製造されるか、或いは、あらかじめこれらの色素物質を同様の手法により、高濃度の色素物質を含む着色剤（カララント）として製造しておき、この着色剤（カララント）を使用目的に適合するバインダーとなる、主として樹脂物質の中に稀釈混合して製造されるかのいずれかである。

従って、本分野における使用目的の急速な高度化に伴い、色づけされている材料に課せられる品質改良要求は、必然的にこれらの二つの製造手法に対して、より技術的難度の高い手法の開発が要求される結果となっている。

この要求に対して、色素物質原料については要求される微妙な色調と色強度を満たす物質の開発、色素物質の表面処理法、色素物質の複合化法、微粒子化法などの開発努力が為されているのは万人の認めるところである。

【0003】

また色素物質を使用した色づけされている材料の性能を支配するもう一つの原料であるバインダー用の樹脂については、持ち込まれるフィラーである色素物質の性能を阻害しないような不純物の少ない樹脂の開発努力（特許文献1参照）、色素物質を分散するに適した分散用樹脂としての両性電解質樹脂も提案されてい

る（特許文献2参照）。

さらに、これらの原料を利用して色づけされている材料を得るために前記2通りの製造法については、色素物質の中の不純物をイオン交換で除去して分散させる手法（特許文献3参照）、色素物質を樹脂で包み込み、マイクロカプセル化する手法（特許文献4、特許文献5、及び特許文献6参照）、分散機を利用した微粒子分散法（特許文献7参照）などが考案され実用化されている。

【0004】

しかし、既に市場に存在する色素物質について、その持っている特性を利用する側で本来その色素物質の持つ色の強度を高めることによって少量の使用量で優れた発色性を得るために手法を開発する努力は従来なされておらず、これから段階のように思われる。

【0005】

【特許文献1】

特許第3193905号明細書

【特許文献2】

特許第2963897号明細書

【特許文献3】

特許第3069537号明細書

【特許文献4】

特許第2879029号明細書

【特許文献5】

特許第3051723号明細書

【特許文献6】

特許第3093566号明細書

【特許文献7】

特許第3069550号明細書

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

本発明者らは、既に開発された色素物質を尊重し、この色素物質について、利

用する側で、その本来色素物質が持っている色の強度を高めることによって少量の色素物質使用量で優れた発色性を得るための手法を開発出来ないかということを考え、銳意研究した結果、本発明を完成した。

【0007】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは上記の課題に対する手法を下記4点の技術的観点で捉え研究を進めた。

先ず第一に、色素物質は含有する不純物電解質を核にして凝集しており、これをイオン交換すると凝集体が壊れ本来の該色素物質の持つ粒子径分布を示すようになる事は分かっている（特許文献3参照）。そして、該凝集体を破壊しバラバラの粒子とした時、色素物質の近紫外部と可視光線部に示す分子吸光係数に何らかの変化を生じるかどうか検討を行なった。その結果、本発明者らはイオン交換により色素物質の凝集体を破壊し色素物質の粒子をバラバラにすると、色素物質の近紫外部と可視光線部に示す分子吸光係数はイオン交換を行なわないで凝集体の存在する状態の該領域のスペクトルに比べて極大吸収波長のシフトが生じ、分子吸光係数の値は増大することを見出した。即ち、色素物質の使用量を減らせる有効な手法を見出した。

【0008】

第二に、色素物質を分散せしめるバインダー樹脂は通常ラジカル溶液重合で合成されるものであるため、重合工程では重合成分である単量体中に重合禁止剤が添加される。従って、通常、重合終了後も、この重合禁止剤の反応物、及び重合反応を開始させる開始剤の反応物が残存してしまう。さらに、重合成分である単量体自体も100%重合反応を完結させない限り、残存してしまう。そのような重合体をそのまま使用すると、

- A) 分散体を加熱使用する時などではバインダー樹脂自体が着色し、色素物質の本来の分子吸光係数と重なる結果となり色調をそこね；
- B) もし重合成分が酸性の単量体であれば色素物質の凝集を促進する。

これらは、色素物質の本来の発色を阻害する要因である。したがって、これらの不純物は除去すべきであると予想される。

【0009】

本発明者らは、上記要因を排除する方法として、イオン交換手法が活用できなか検討を行なった。その結果、通常の工程で製造された該バインダー樹脂に対し、イオン交換手法を適用しない限り、発色性に優れたカララントの製造にあって高温履歴を伴う材料としての該樹脂の利用は不可能であるとの知見を得た。即ち、発色性に優れた着色剤用のバインダー樹脂にはイオン交換手法による高純度化が重要であることを見出した。

【0010】

第三に、色素物質の近紫外部と可視光線部にある分子吸光係数（吸収スペクトル）について、色素物質の置かれた環境によって吸収極大波長及び吸収強度が変わること（溶剤効果）は良く知られた現象である。本発明者らは、この現象が色素物質とバインダー樹脂との関係において如何なる因果関係を持つのか、本発明の目的を克服するにはどうすればよいか、の観点での検討を行なった。その結果、色素物質の近紫外部と可視光線部に示す分子吸光係数（吸収スペクトル）は、色素物質の化学的構造の如何を問わず、該色素物質が存在するときの空間的雰囲気の化学的特性に左右されて変化し、極めて単純に、液体中であっても、樹脂の中の如き固体中であっても、OH基あるいはCOOH基のような極性基の単位体積中のモル数に比例して増大して変化するという現象を見出した。しかも、その程度は液体の中より、固体である樹脂中の方が大きな分子吸光係数を示すことも見出した。

【0011】

第四の観点として、本発明者らは本発明の課題である既存の色素物質の使用法を工夫することで少量の色素物質で優れた発色性を有する着色剤を得た時に、その使用上から予測される要求条件は何か、其の対策はどうすればよいか、の観点を検討した。

その結果、

- 1) 自発的に原料中の不純物の除去精製手段を講じても、外部的に、各工程の狭間で混入される不純物の影響はどの程度か、またその対策をどうするかについて検討を行った。

この問題は極めて重要で、実際、精製色素物質を精製された高い極性基濃度のバインダー樹脂或いは樹脂溶液に分散させて得られる着色剤であっても、そのままで分散液がチキソトロピックになり易く使用しにくい事実をつきとめた。これは外部的に持ち込まれる不純物電解質により弱い凝集構造をとりやすいためかと思われる。本発明者らは、この問題が、最終工程にイオン交換工程を再度導入することで解決できるという知見を得た。

【0012】

2) 精製色素物質を精製バインダー樹脂と組み合せることにより高い分子吸光係数をもつカララントが得られ、これは結果的に薄膜仕上げの用途向けとなる。しかし、薄膜仕上げの用途では従来のコーティング材のように厚い膜厚で塗装膜欠陥をカバーできなくなるので、粒子径分布と、膜のレベルリングを支配する流動性の平面均一性とが厳しく要求されるので結果的に高い純度が条件となるはずである。本発明者らは、最終工程で粗粒子分離工程と、任意によりイオン交換工程とを導入することで上記の条件を満たすことができるという知見を得た。

【0013】

3) また、着色剤に電気的な絶縁性が要求される場合、薄膜化について、膜の体積固有抵抗の一定性が膜を形成するコーティング材中の不純物電解質によって失われていくことが分かっている（砂盛・木村；塗装の技術、Vol.11, 4-11, (1976)）。この問題に対する対策として、本発明者らは、イオン交換による不純物電解質の除去工程を必須条件として最終工程で導入すればよいという知見を得た。

【0014】

即ち、本発明は、第一の態様において、着色剤の製造方法であって、粉末状色素物質の脱イオン水中の分散液をアニオン交換樹脂及び／又はカチオン交換樹脂に接触させることにより、該分散液の電気伝導度が $25 \mu S/cm$ 以下になるまでイオン交換を行い、精製色素物質を得る工程；

カルボキシル基濃度又はカルボキシル基濃度とヒドロキシル基濃度との和が $0.001 mol/ml$ 以上になるように調製されたバインダー樹脂の水溶液又は有機溶剤の溶液をアニオン交換樹脂及び／又はカチオン交換樹脂と接触させて、精製バイン

ダー樹脂溶液を得る工程；

該精製色素物質及び該精製バインダー樹脂溶液を混練して、着色剤前駆体を得る工程；及び

該着色剤前駆体を、アニオン交換樹脂及び／又はカチオン交換樹脂に接触させる工程；

を含む、上記方法に関する。

また、本発明は、当該方法より得られる着色剤等にも関する。

【0015】

【発明の実施の形態】

さらに詳しく本発明の実施の形態を説明する。

本発明の、電解質不純物を強制的に除去精製された色素物質と同じく電解質不純物を強制的に除去精製されたバインダー樹脂とを含む着色剤（カララント）の製造方法に関して、まず、電解質不純物を強制的に除去精製された色素物質（精製色素物質）を得る工程について詳しく説明する。この工程は3段階を含み得る。

まず、第一の段階として、粉末状色素物質を脱イオン水中に分散させる。これは、該色素物質中の不純物電解質をイオン交換により除去するために固体色素物質の水分散液を調製するためである。

粉末状色素物質は親水性の物質であっても表面に存在する空気相のためか、水に対して濡れにくい状態にあるので水分散液とするには独特の配慮が必要である。これはメリケン粉を水に分散させる手法と類似している。粉末状色素物質は親水性或いは疎水性を問わず、粉末状の固体色素物質に対して少量づつ脱イオン水を添加しながら捏ねていくとき、パン生地状になるのに概ね該色素物質重量1に対し0.8乃至1.2重量の脱イオン水が必要で、流動化するには概ね全量で1.5乃至2.0重量を必要とする。流動化後は多量の脱イオン水で稀釀しスラリー状にすることが出来る。

従って、この過程を忠実に遂行すれば、脱イオン水のみを用いて、ほとんどすべての粉末状の固体色素物質のスラリー状の分散液を得ることが出来る。

従来は、この過程でアルコール等の水に可溶な有機溶剤を使う傾向にあったが

これらの溶剤を使用すると、水に比べて少量で流動化するが、結果的に色素物質不純物電解質を抱き込んだままの大きな粒子となりがちで、第二工程のイオン交換の効率を低下させるので好ましくない。

粉末状の固体色素物質の凝集核となっている不純物電解質を引き出すためには、第二段階で除去できる酢酸或いはアンモニア水のような酸或いは塩基物質を少量添加するのが好ましい。この場合の添加量は該色素物質重量1に対し0.005乃至0.02重量程度に抑えるのが賢明である。

【0016】

本段階におけるパン生地状化、流動化、稀釀スラリー化の過程で重要なのはパン生地状化、流動化の過程であり、この過程での脱イオン水の添加速度には配慮が必要である。目安としては、例えば、該色素物質重量1に対し0.1/min乃至0.25/minの範囲で行い、特に、パン生地化で0.1/min、流動化で0.25/minの添加速度で行なうことが好ましい。スケールに関係なく時間で30分程度で完了することができる。

本工程に使用できる脱イオン水は $1\mu\text{S}/\text{cm}$ 以下が好ましいが、 $5\mu\text{S}/\text{cm}$ 以下であれば十分である。

また好ましい設備としてはパン生地状化、流動化、の過程ではヘンシェルミキサーを300rpm程度で使用するかそれに類似した設備であればよく、遊星運動を行なうパン生地用混練機、リボン攪拌機、或いは塗料用のニーダー等も使用可能である。

稀釀攪拌過程では揚程15乃至20mの遠心ポンプでスケールに応じた吐出量を持つものを選択すればよい。その目安は毎時3-5ターンの循環量が得られる物を使用し、第二段階での使用と兼用するのが好ましい。

【0017】

次に稀釀して得られる分散液の濃度をどの程度にするかは極めて重要で、凝集核の不純物電解質を引き出すには出来るだけ希薄な濃度であることが好ましい。5重量%以上でも実施は可能であるが、ハンドリング上から2乃至5重量%の濃度が好ましい。5重量%以上で行なうと分散粒子間の相互作用のため粘性が増加するため、粘度の低い系以外では回避すべきである。

【0018】

本発明で対象とする色素物質は有機、無機の区別なく、また染料、顔料の区別もなく、水に可溶でなければ使用できる。主なものを例示すると次のようになる。塗料、インキをはじめ、カラーコピー用トナー、カラーフィルターなどに使われる着色機能を持つ、二酸化チタン、透明べんがら、べんがら、紺青、群青、コバルトブルー、硫酸バリウム、シリカ、マイカ、黒鉛、鉄黒、カーボンブラック等の無機顔料及びこれらの複合顔料；さらにはモノアゾレッド、キナクリドンレッド、モノアゾレッドMn塩、モノアゾボルドーMn塩、モノアゾマルーンMn塩、アンサンスロンレッド、アンスラキノニルレッド、ペリレンマルーン、キナクリドンマゼンタ、ペリレンレッド、ジケトピロロピロール、ベンズイミダゾロンオレンジ、キナクリドンゴールド、モノアゾエロー、シスアゾエロー、イソインドリノンエロー、金属錯塩アゾエロー、キノフタロンエロー、ベンズイミダゾロンエロー、銅フタロシアニングリーン、臭素化フタロシアニングリーン、銅フタロシアニンブルー、インダスレンブルー、ジオキサンバイオレッド、ファストエローグループ、パーマネントエローHR、アセトアニリド系モノアゾエロー、レーキレッド4R、パーマネントカーミンFB、ブリリアントファストスカーレト、ピラゾロンレッドB、ウォッチングレッド金属塩類、リソールレッドBa塩、ブリリアントカーミン6B、ボルドー10B、ローダミン6Gレーキ、縮合系アゾレッド、ナフトールASレッド、などの有機顔料類；あるいは耐水性を有する蛍光顔料類、などが対象となる。

【0019】

また、化粧品、インキ等使用される水にとけにくい色素類も対象となる。他に、近赤外吸収能を有する色素類、エレクトロクロミック色素類、フォトクロミック色素類、偏光フィルム用の二色性色素類、サーモクロミック色素類、及びピエゾクロミック色素類などの機能性色素も対象となる。また紫外線等の吸収能を有する紫外線吸収剤類も対象となる。

【0020】

次に第二段階を説明する。本段階は上記に説明した色素物質の水分散液をカチオン交換及び／又はアニオン交換することにより、先の稀釈分散段階で化学平衡

に従って該分散液中に排出されてきた不純物電解質、即ち、色素物質の凝集体の核となっていた不純物電解質を除去すると共に、分散液中の不純物電解質濃度の減少に伴う平衡のずれに従って、さらに排出されてくる不純物電解質を合わせて除去する段階である。

【0021】

イオン交換を行う方法は、特に制限されない。好ましくは、平均粒子径が約0.8mm～1.5mmの一般のイオン交換樹脂を用いる。これが分散液中に漏れないようなメッシュサイズのステンレス製の金網或いは相当する機能を有するフィルターを、円筒状の硬質塩化ビニル製の容器の上下に備えたものに、イオン交換樹脂を充填したものを用いて行う。該容器の構造は高さLと直径Dとの比が1から5の範囲になるようにしてあるのが好ましい。カチオン交換及びアニオン交換の両方を行う場合、このような容器を2基用いることができ、この中の一つにOH型にあらかじめ活性化された不純物イオンを含まないアニオン交換樹脂を、例えば体積充填率で0.3乃至0.8の体積充填率範囲で充填したものを用意し、もう一方には同様の条件であらかじめH型に活性化されたカチオンイオン交換樹脂を充填する。

本イオン交換段階では分散液の中の分散粒子はイオン交換前は大きい粒子径のものから細かいものまで幅広い粒子径分布を持つが、イオン交換段階により、細かくなっていく。したがって、留意事項としては、前記イオン交換塔の上下に設置するフィルターの網目サイズが重要となる。使用可能なサイズは30乃至は100メッシュで好ましくは50メッシュである。また塔内を循環させるには、線速度ができるだけ小さくし、流量を大きく出来るように、L/Dを出来るだけ小さくした方がよい。

【0022】

また、充填率も塔内の樹脂の移動が可能なようにあまり大きくしない方が好ましい。さらに、循環ポンプは第一段階に記載のものが共用できる。但し、ポンプの吸引側に塔上下に設置したメッシュと同じかそれより細かいメッシュのものを挿入するとよい。イオン交換の速度は速いので、分散液の量と不純物推定量と設定交換時間を勘案し、必要イオン交換樹脂量を決め、循環速度を求めればよい。目安としては毎時2乃至5ターンの循環量で30分程度で終了する様にすればよ

い。

【0023】

分散液の性質即ち不純物電解質の性質に依存するが、カチオン交換及びアニオン交換の両方を行う場合、どちらを先にするかの選択が必要となる。選択の基準はそのイオン交換によって沈降し難い方を先に行なえばよい。また、イオンの電解質の種類によっては交互に繰り返す必要もある。精製完了は分散液の電気伝導度の交換時間による変化を追跡し、測定値がおよそ分散粒子の持つ電気伝導度の値を示すまで続行すればよい。目安としては5重量%濃度の分散液で $25\mu\text{S}/\text{cm}$ 以下、2-3重量%濃度で $10\mu\text{S}/\text{cm}$ 以下程度でよい。

【0024】

本段階では、一般的なイオン交換樹脂を用いることができ、強塩基型アニオン交換樹脂、弱塩基型アニオン交換樹脂、強酸型のカチオン交換樹脂、弱酸型のカチオン交換樹脂のいずれも使用できる。また、イオン交換樹脂の構造については特に制限はない。ポーラス型でもゲル型でもよい。これらの選択は対象とする電解質の性質と分散液のpHで原則的には選択すべきである。しかし、一般的に無難な使用法で効果があるのは強塩基型アニオン交換樹脂のダイヤイオンSA-20AとダイヤイオンWK-10が使いやすい。

本段階により、精製色素物質の分散液が得られる。

【0025】

次に精製色素物質の分散液は好ましくは第三段階に付される。本段階は第二段階で得られた精製色素物質の分散液から精製色素物質を取り出す段階である。微粒子となった該精製色素物質を取り出すのであるから、濾過材の選択と濾過機の選択が重要となる。例えば、最も簡単な方法は湿強度の大きな厚みの厚い工業ろ紙をブロード布で裏打ちし、フィルタープレス機で分散精製色素物質粒子を濾過助剤として利用し濾過すればよい。またサラン材のポアサイズの小さい濾過材で同様の助剤濾過をすればよい。

【0026】

濾過液は一部、第二段階で使用すみのイオン交換塔の循環洗浄に使用し、濾過前の分散液に戻しクローズド系で使用するのが原則である。

濾過液は通常透明で $2\mu\text{S}/\text{cm}$ 以下のろ液となり、粒子がリークしてもかすかに着色している程度であり、ろ液の加熱残分は高々 0.03 % 程度で同じ色素物質の第一段階の脱イオン水として使用可能である。

得られた水を含むケーキ状の精製色素物質は物質の種類、及び濾過段階での水分の絞りかたにもよるが、加熱残分で概ね 40 乃至 65 % となる。

好ましくは得られた水を含むケーキ状の精製色素物質は乾燥を避けて密閉保管し次の工程で使用する。

【0027】

次に本発明の着色剤の構成成分の一つであるバインダー用の樹脂は、使用される精製色素物質の分子吸光係数が、該物質を取り巻く化学的環境、即ち、「酸基若しくはヒドロキシル基等の極性基が単位体積中に存在する濃度 (mol/ml 表示) に比例して増大する」という事実に基づき、忠実に選定することが好ましい。

極性基であればよいという条件で選定するとアミノ基やスルホン基、-SH 基も対象には入る。これらの極性基は多様の反応性を持つため、色素が関与する本発明では、使用に慎重にならざるを得ないが、本発明の手法の改良展開によっては使用可能となり得るであろう。本発明者らは、好ましい極性基をカルボキシル基とヒドロキシル基に限定し、これらの極性基の空間的濃度を特定することとした。

【0028】

従って、本発明において、バインダー樹脂は、0.001 mol/ml 以上のカルボキシル基濃度又は 0.001 mol/ml 以上のカルボキシル基濃度とヒドロキシル基濃度との和を有する。

好ましくは、本発明におけるバインダー樹脂は、カルボキシル基を含有する α 、 β エチレン性重合性单量体の少なくとも一種とカルボキシル基もヒドロキシル基も含まない α 、 β エチレン性重合性单量体の少なくとも一種との共重合体であつて、該ポリマー中のカルボキシル基濃度が 0.001 mol/ml 以上になるように調製され、溶液重合により得られる共重合体 (A) 、

カルボキシル基を含有する重合性单量体の少なくとも一種とヒドロキシル基を含有する α 、 β エチレン性重合性单量体の少なくとも一種とカルボキシル基もヒ

ドロキシル基も含まない α 、 β エチレン性重合性单量体の少なくとも一種との共重合体であって、該共重合体中のカルボキシル基濃度とヒドロキシル基濃度の和が0.001 mol/ml以上になるように調製され、溶液重合により得られる共重合体（B）。

なる（A）及び（B）のいずれか一つ或はその組合せである。バインダー樹脂とする、該樹脂の水性或は有機溶剤の溶液を用いればよい。

【0029】

これら3種の樹脂の合成法は通常の溶液重合法で60℃乃至150℃の重合温度で、一般的に用いられる重合開始剤を用いて溶液重合すればよい。重合溶剤の制限は特にないが、後続の工程である精製色素物質との混練工程で便利な溶剤を選択すればよい。使用出来る物溶剤の例としては次のものが挙げられる：メタノール、エタノール、イソプロピルアルコールなどのアルコール類；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサンなどのケトン類；エチレングリコール、プロピレングリコールのモノ或いはジアルキルエーテル誘導体類；酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル類；トルエン、キシレン等の芳香族溶剤類の単独溶剤又は混合溶剤。

また、重合した後、水も含めて、上記溶剤類で稀釈して使用してもよい。

重合開始剤としては、アゾビスイソブチロニトリル等のアゾ化合物開始剤、tert-ブチルパーオキサイド等の過酸化物開始剤等、通常の一般的開始剤が使用できる。

【0030】

前記各種の α 、 β エチレン性重合性单量体について説明すると、カルボキシル基含有の α 、 β エチレン性重合性单量体についてはアクリル酸、メタクリル酸などの1塩基酸、クロトン酸、シトラコン酸、イタコン酸等の2塩基酸あるいはそれらのモノエステル等が用い得る。

ヒドロキシル基含有の α 、 β エチレン性重合性单量体については2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキプロピル（メタ）アクリレート等が用いられる。

ヒドロキシル基もカルボキシル基も含有しない α 、 β エチレン性重合性单量体

については、スチレン、（メタ）アクリル酸エステル類、その他極性基を含有しない疎水性の单量体等が使用できる。

【0031】

上記の各種樹脂においてただ極性基濃度だけを設計指標として合成すればよい。該色素物質の分子吸光係数はカルボキシル基或いはヒドロキシル基の単位体積1ml当たりの極性基濃度に比例して増大するのであるから、必要な分子吸光係数の値が分かれば、それに見合う単位体積1ml当たりの極性基濃度を知ることによって、バインダー樹脂の比重が極性基の導入と共に大きくなるが概ね1.1乃至1.4の範囲にあるので、該ヒドロキシル基含有或いはカルボキシル基含有の α 、 β エチレン性重合性单量体のバインダー樹脂への導入量を推定出来るのである。

【0032】

好ましい極性基濃度（カルボキシル基濃度又はカルボキシル基の濃度とヒドロキシル基濃度との和）は0.001mol/ml以上で、出来るだけ大きな値で設計することが分子吸光係数の向上につながる。限度は各樹脂の官能基含有单量体のみだけで合成された樹脂の示す濃度である。

これ以下でも該極性基の導入効果はないわけではないが、顕著な効果は期待できない。

【0033】

本発明では上述の手法で得られたバインダー樹脂溶液をさらにイオン交換によって精製する。精製目的は重合段階で持ち込まれる、重合性单量体にあらかじめ添加されている重合禁止剤、重合中に生成する開始剤の副反応物、残存する極性基を持った未重合の单量体、或いは重合溶剤中に含まれる不純物電解質等を除去するためである。

これらの不純物が混在すると、該バインダー樹脂が精製色素物質と混合或いは混練された後、高温履歴を受けたり、混合或いは混練され製品として組み込まれたものが長期の使用に供されている間に着色等を引き起こし折角の精製色素物質の示すスペクトルによる色調を阻害するからである。

【0034】

本発明におけるバインダー樹脂の精製法（イオン交換法）は特に制限されない

。好ましくは、上述のバインダー樹脂溶液に対して、あらかじめOH型に活性化してあるアニオン交換樹脂及び／又はH型に活性化してあるカチオン交換樹脂を10ミクロンから1000ミクロンの間に粒子径分布を持つ粉末状に粉碎し、必要に応じて乾燥した粉末イオン交換樹脂を0.1乃至10重量%の範囲で添加攪拌したのち該粉末イオン交換樹脂を除去することで達成される。

このイオン交換は、カチオン交換及びアニオン交換の両方を行う場合、どちらを先に行なってもよい。二つのイオン交換樹脂粉末を同時に添加攪拌してもよいし、またカチオン交換及びアニオン交換を交互に繰り返してもよい。粉末によるイオン交換は有機溶剤中でも水中でも同等のイオン交換効果をもたらす。

使用できるイオン交換樹脂は先に記述した種類あるいは構造のものが使用できる。イオン交換に要する時間は特に制限されないが、30分以上行なえば十分である。

上記のイオン交換樹脂の粉末化にはボールミル、擂り鉢様粉碎機、石臼様粉碎機等を用いることができる。

【0035】

また、上記バインダー樹脂溶液からイオン交換後の粉末イオン交換樹脂を除去するには、濾過材面に垂直方向に粒子を捕捉できる濾過材を用いるか、同様な機能を発現する濾過助剤を用いて加圧濾過することで簡単に除去できる。

かくして得られる精製バインダー樹脂溶液は単独で100ミクロンの塗装膜として強制的に250℃で数時間の熱履歴を与えて光学的に500nm以下の波長領域での吸光度は示さなくなり、はじめて、精製色素物質の本来の持つ吸収スペクトルを阻害しない、優れたバインダー樹脂として利用でき、本発明の1要素を構成することができるるのである。

【0036】

次に、該精製色素物質及び精製バインダー樹脂とから本発明の着色剤（カララント）を得るための着色剤前駆体の製造工程について説明する。

着色剤前駆体は、精製色素物質と精製バインダー樹脂溶液とを混練することにより得られる。

本工程では、通常の塗料、インキ、マスターbatchを製造する設備が利用でき

る。ただ異なる点は、上述してきたように、色素物質が再凝集する要因である不純物電解質をもたない材料を用いることと、すでに色素物質は凝集体が破壊されていて、その本来持っている粒子径分布となっているので極めて易分散の条件で遂行されるため、従来の工程での難しさは軽減されている点である。

具体的には、例えば、該着色剤前駆体は、蒸留装置と混練装置を具備した混練機で該精製色素物質と該精製バインダー樹脂とを加熱混練しながら、吐き出してくる、該精製バインダー樹脂溶液に由来する液体を減圧もしくは常圧下の条件で蒸留することによって得られる該精製バインダー樹脂中に該精製色素物質が分散されている固形状の分散体又は必要に応じて使用目的にかなう媒体に溶解させた液状着色剤前駆体；

通常の液状混練装置、すなわち、ボールミル、サンドグラインダー、あるいはジルコニアビーズを使用する分散機等で該バインダー樹脂溶液中に該精製色素物質を分散することで得られる液状着色剤前駆体；又は、

通常の攪拌機で該精製色素物質と該精製バインダー樹脂溶液とを混合するだけで該バインダー樹脂溶液中に該精製色素物質が分散されている液状着色剤前駆体；として得られ得る。

かくして得られた着色剤前駆体は上記の通り新たな分散もしくは溶解という段階を経て出来上がるるので、かかる段階で持ち込まれる何らかの不純物が色素物質の凝集を引き起こす恐れがある。したがって、本発明の着色剤（カララント）とするためには、該着色剤前駆体をイオン交換に付す。

【0037】

該着色剤前駆体をイオン交換に付す工程は本発明の着色剤（カララント）を得る最終工程であり、其の手法は特に制限されないが、好ましくは、前記バインダー樹脂溶液のイオン交換で採用した方法と同様に行うことができる。つまり、好ましくは、必要に応じて乾燥された、OH型に活性化されたアニオン交換樹脂及び／又はH型に活性化されたカチオン交換樹脂の10乃至1000ミクロンの粒子径分布を有する粉末を0.1乃至10重量%、該着色剤前駆体に添加攪拌し加圧濾過によって該粉末を除去することによって行われる。

イオン交換段階の後、必要に応じてさらに超高速遠心分離機で粗粒子を除去す

することができる。本工程における加圧濾過までの工程は前記バインダー樹脂溶液のイオン交換工程に準じて行なえばよい。

超高速遠心分離機で粗粒子を除去する工程では、邪魔になる粗粒子の粒子径にもよるが、市販の超高速遠心分離機を用い、例えば5000乃至15000rpmの範囲の最適条件で行なえばよい。

かくして本発明の発色性に優れた着色剤の製造方法が完成するのである。

【0038】

【実施例】

本発明をさらに以下の例により例証する。

実施例1. 色素物質のイオン交換法による精製（1）

銅フタロシアニンブルー顔料 L6700F 5kgを、巾15mm、長さ350mm、厚さ2mmのSUS製の板を弓状に加工した攪拌翼を有する可変攪拌機を備えた5基の丸底10Lの容器中に、それぞれ1kgづつ投入した。

次いで0.95μS/cmの脱イオン水を各容器に対して0.11kg/minの速度で添加しながら375rpm以下の回転速度で速度調節をしながら顔料をパン生地状になるまで混練した。所要時間は10分で所要脱イオン水量は1.1kgであった。脱イオン水の添加速度を0.20kg/minにあげ、パン生地状の顔料を流動化した。この時の添加脱イオン水量は0.6kgであった。次いで5%の酢酸水溶液0.4kgを加えスラリー状にした。同様にして作成した5セットのスラリーをそれぞれ350Lの角型プラスチック容器に移し脱イオン水を加えて1.43乃至2%の分散液を得た。

【0039】

この分散液に対して、硬質PVC製の内径200mm高さ400mmの両端に50メッシュのSUS金網を備えた2基のイオン交換塔にそれぞれ、OH型に活性化したアニオニン交換樹脂ダイヤイオンSA-20Aを8Lと、H型に活性化されたカチオン交換樹脂WK-10を8L充填し、カチオン交換及びそれに次いでアニオニン交換を実施した。循環速度はカチオン交換時平均15.1L/min、アニオニン交換時、平均12.9L/minで実施した。

イオン交換前後の分散液の各データは次の通りであった。

アイテム	容量	顔料濃度	電気伝導度 μS/cm	pH
------	----	------	-------------	----

イオン交換前	250L	2%	122.0	2.91
カチオン交換後	300L	1.67%	98.2	3.42
アニオン交換後	340L	1.43%	17.6	7.97

【0040】

この精製分散液をフィルタープレスにかけ、精製プレストケーキを得た。フィルタープレス使用条件は次の通りであった。

圧力：0.15-0.2 MPa

濾過速度：3.3L/min

濾過液特性：電気伝導度=14.1 μ S/cm

pH=5.34

透明性：極微青色透明

加熱残分：0.03%

ケーキ特性：加熱残分：47.3%

ケーキ採取量：7kg

精製前後の色素物質について、蛍光X線分析による銅の定量を行った。結果を下記の表に示す。

サンプル名	加熱残分%	銅原子濃度
L6700F RAW (未精製ケーキ)	40.37	47.60
L6700F EX (精製ケーキ)	39.64	47.52

この結果から、精製工程での顔料の破壊はないと判断できる。

また、精製前後の色素物質のスペクトル測定を行った。図1に分子吸光係数の測定結果を示す。図1に示すとおり、イオン交換精製によって著しく分子吸光係数が増大する。

【0041】

実施例2. 色素物質のイオン交換法による精製(2)

顔料として、Hostaperm Violet RL-Sp (Clariant製) を3kgスケールで用い、分散液濃度5%として、実施例1に準じて色素物質の精製を行った。その他の条件

は次の通りである。

分散液作成条件：酢酸の代わりに顔料1kgあたりアンモニア0.010kg（5%アンモニア水で0.2kg）添加した以外は実施例1と同じ。

イオン交換条件：ポンプは揚程25.5mの遠心ポンプをギアポンプの代わりに使用し、流速を、アニオン交換時16L/min、カチオン交換時34.7L/minで実施した。イオン交換工程は、交互交換を行い、イオン交換前後の色素物質の各データは次の通りであった。

アイテム	容量	顔料濃度	電気伝導度 $\mu\text{S}/\text{cm}$	pH
イオン交換前	60L	5%	210.3	8.22
アニオン交換後	60L		203.6	8.01
カチオン交換後	60L		46.7	3.85
アニオン交換後	60L		14.15	6.32

この精製分散液をフィルタープレスにかけ、精製プレストケーキを得た。フィルタープレス使用条件は次の通りであった。

圧力：0.15-0.2 MPa

濾過速度：0.6L/min

濾過液特性：電気伝導度 = 9.5 $\mu\text{S}/\text{cm}$

透明性： 透明

加熱残分：0%

ケーキ特性：加熱残分：46.8%

ケーキ採取量：5.6kg （歩留87.4%）

精製前後の色素物質のスペクトル測定を行った。図2に分子吸光係数の測定結果を示した。図2に示すとおり、実施例1と同様、Hostaperm Violet RL-Spを用いた場合もイオン交換精製によって著しく分子吸光係数が増大する。

【0042】

実施例3. バインダー樹脂の合成と精製の効果

可变速攪拌機、還流コンデンサー、温度計、滴下漏斗を備えた2Lの4つ口フ

ラスコに200重量部のPMA（プロピレングリコールモノメチルエーテルアセート）を仕込み、ウォーターバスで85℃まで昇温したのち、この温度を保ちながら、下記配合物を120分で滴下した。

ベンジルメタクリレート BZMA	144.6 重量部
メタクリル酸 MAA	15.4 重量部
2-ヒドロキシエチルメタクリレート HEMA	40.0 重量部
Dimethyl 2,2-Azobis(2-methylpropionate) V601	1.5 重量部

さらに、240分この温度を保持した後、50℃に冷却し、次いでPMA100重量部を加え攪拌希釈して樹脂溶液を得た。得られた樹脂溶液の特性は25℃における粘度370.4 mPa·sec、150℃×2hrsの加熱残分38.7%、重量平均分子量約21.5×10³、固体分換算酸価51.1であった。

【0043】

この樹脂溶液200重量部に対して、OH型に活性化した強塩基型アニオン交換樹脂、三菱化学製ダイヤイオンSA-20Aをろ紙で十分水分を除去した後、陶器製の乳鉢で粉末状にしたものと10重量部加えて常温で30分攪拌し、片ネルの濾過布と工業用ろ紙No126を重ね合せ、小型加圧濾過機で丁寧に濾過した。得られた樹脂溶液は加熱残分39.5%、固体分換算酸価50.2であった。得られたこの精製された樹脂溶液をPR1とする。なお、粉末イオン交換樹脂の粒度は光学的粒度分布計CAPA500（堀場製）で測定したところ、35ミクロン以上500ミクロンの範囲にあり平均粒子径150ミクロンであった。

得られた樹脂溶液とイオン交換精製しない樹脂溶液と同じ加熱残分24%濃度に調整し#16のバーコーターで良く洗った硝子板に塗布し60℃で10分間乾燥し透過率を測定した。その後、試料を250℃で60分焼き付けて再び透過率を測定した。結果を表1に示した。

表から分かるようにイオン交換精製した樹脂は光学的に加熱履歴の影響を受け難くなることが実証されている。

表1. 热履歴前後の透過率%

波長 nm	イオン交換しないもの		イオン交換したもの	
	乾燥のみ	熱履歴後	乾燥のみ	熱履歴後
380	99.88	95.47	99.91	97.44
390	99.71	96.17	99.8	97.82
400	99.65	96.74	99.63	98.04
410	99.57	97.26	99.73	98.3
420	99.69	97.73	99.72	98.58
430	99.62	98.03	99.77	98.8
440	99.73	98.34	99.71	98.9
450	99.65	98.56	99.73	99.04
460	99.7	98.75	99.68	99.08
470	99.56	98.85	99.71	99.16
480	99.71	99.0	99.71	99.19

【0044】

実施例4. 樹脂中の極性基濃度を変えたバインダー樹脂の合成と精製

実施例3の合成法に準じた手法で、仕込組成、滴下組成、稀釀組成を下記の表2の如くして樹脂中の極性基濃度を変えたバインダー樹脂を合成した。

表2

樹脂記号	初期仕込成分量		滴下成分量						稀釀成分量			
	DIW	IPA	MAA	BZMA	HEMA	IPA	DIW	EAC	V601	IPA	DIW	EAC
R2		20	40			10	20		1.6		19.2	
R3	5	20	30	10		10	5		1.6	15	5	
R4	5	20	20	20		10	5		1.6	5		15
R5		25	10	30		10		5	1.6	15		5
R6	20	20	30			10	10		1.6			

数字は重量部 DIWは脱イオン水、IPAはイソプロピルアルコール、EACは酢酸エチルを表わす

これらの得られた樹脂溶液R2、R3、R4、R5及びR6に対して、それぞれ、実施例3に示したイオン交換法を適用し、精製した樹脂溶液PR2、PR3、PR4、PR5及びPR6をそれぞれ得た。これらの精製樹脂溶液の組成と性状を表3に示した。表3には実施例3の精製樹脂溶液PR1も合わせて記載した。

表3

樹脂 溶液	モノマー組成			溶媒組成			溶液特性		樹脂固形物換算特性				
	BZMA	MAA	HEMA	EAC	IPA	H ₂ O	PMA	NV%	粘度mPa·s	酸価	OH価	比重	極性基濃度mol/ml
PR1	72.3	7.7	20				100	39.5	450	50	86	1.203	0.00293
PR2		100			47	53		37.7	9270	652		1.355	0.01576
PR3	25	75			75	25		37	6400	489		1.316	0.01147
PR4	50	50		25	58	17		41.1	3940	326		1.229	0.00715
PR5	75	25		17	83			39	616	163		1.142	0.00336
PR6		100			50	50		39.2	2740	652		1.355	0.01576

注：NV%は加熱残分%を表す。

【0045】

実施例5. フラッシング法で得た分散体の分子吸光係数の極性基濃度依存性

実施例1で得られた精製色素物質であるHeliogen Blue L6700F顔料の精製プレストケーキと実施例4で得られたPR1からPR5までの精製バインダー樹脂溶液を用いて、チップ状の固体分散体を試作した。

製法はフラッシング法で行なった。実施例1で得た加熱残分47.3%（残りは水分）の精製プレストケーキを用い、このケーキ中の顔料分対実施例4で得た精製樹脂溶液中の樹脂分の比が重量比で最終的に2対1（P/B=2/1）になるよう配合し、減圧蒸留機を備えた0.5Lのニーダーにより、90℃以上の混練温度で、析出水を減圧蒸留しながら混練し、到達温度110℃以上になるまで混練を続け最終的に固形状の分散体を得る方法である。

具体的には、まずニーダーに270重量部のプレストケーキと50重量部の樹脂溶液を仕込み、混練を開始する。

- | | |
|------------|--|
| 次いで、10分後に | 樹脂溶液50重量部を添加、 |
| 20分後に | 樹脂溶液50重量部を添加、 |
| 40分後に | 樹脂溶液50重量部とケーキ80重量部を添加、 |
| 175分後に | 樹脂溶液50重量部とケーキ80重量部を添加、 |
| 220分後に | 樹脂溶液56重量部とケーキ88重量部を添加、 |
| 220分乃至295分 | この間徐々に自動的にトルク増大と共に昇温され、 |
| | 295分後に110℃に到達するので、ここで冷却し内容物を取り出して混練を終了させた。 |

【0046】

得られた分散体をシート状にし、異なった5箇所から $n = 4$ でサンプリングし蛍光X線分析で銅原子の定量分析を行い、顔料濃度は均一であることを確認した。得られた分散体を PGM（プロピレングリコールモノメチルエーテル）又は PMA で 25% 濃度になるように高速攪拌機とペイントコンディショナーで完全溶解させた。溶剤と加熱残分は次の通りであった。

サンプル名	使用精製樹脂溶液	加熱残分%	使用溶剤
PR2-DFM	P R 2	86.3	PGM
PR3-DFM	P R 3	93.6	PGM
PR4-DFM	P R 4	89.7	PGM
PR5-DFM	P R 5	93.1	PGM
PR1-DFM	P R 1	89.8	PMA

以上5点のサンプルは本発明における着色剤前駆体である。

【0047】

このサンプルをスピンドル粘度まで一定希釈し、0.7ミクロンの厚みに硝子板にコートしスペクトル測定を行ない、それぞれの着色剤前駆体中における着色物質の分子吸光係数を求め、着色物質が置かれる雰囲気即ち、単位体積中の極性基濃度との関係を調べた。結果を表4に示した。

表4. 着色剤前駆体中の精製L6700Fの分子吸光係数の雰囲気依存性

界面 物質	界面の組成と特性					媒体	空間濃度	吸収極大の分子吸光係数 ε_{max}					着色材 比重	
	BZMA	MAA	HEMA	酸価	OH値			液体	樹脂	酸・OH樹脂	EtOH _{Hex}	EtOH _{raw}	ヘキサン	
PR2		100		652		1.355	0.01576	0.00525		27732				1.538
PR3	25	75		489		1.316	0.01147	0.00382		26847				1.521
PR4	50	50		326		1.229	0.00715	0.00238		25295				1.481
PR5	75	25		163		1.142	0.00336	0.00112		23002				1.437
PR1	72.3	7.7	20	50	86	1.203	0.00293	0.00098			28433			1.468
ヘキサン						0.66	0	0					11700	
EtOH						0.789	0.0171	0.0171			34270	30278		
塗酸						1.216	0.02532	0.02532	21488					
酢酸						1.049	0.01747	0.01747	23032					
ヘキサン酸						0.92	0.00792	0.00792	16887					
オクタン酸						0.91	0.00631	0.00631	7365					

着色剤比重はL6700Fの比重d=1.65として加成性仮定で計算

分子吸光係数は実測値からL6700Fの分子量=576. 062として、着色材比重を用いて計算した計算。

空間濃度はP/B=2/1から媒体の値を1/3した。これは、色素物質を極性基なしとして媒体(ポリマー)中の極性濃度が該精製色素物質で薄められたものである。

「EtOH_{Hex}」及び「EtOH_{raw}」はそれぞれ精製色素物質のEtOH溶液中での測定値、及び未精製色素物質のEtOH溶液中での測定値を表す。

表中、下記の実施例6記載の内容も合わせて記載した。

本実施例は下記の本発明の目的に関する重要事項を示している。

色素物質の分子吸光係数自体を高める手段は本発明における色素物質分散液のイオン交換精製工程だけであり、本発明における他の工程はその高められた値に限りなく接近せしめる手法となる。本発明の構成であるまず色素物質のイオン交換法で分子吸光係数を高め、これによりP/BのB(樹脂)を増加できる余地を作り、次いで、樹脂の役割である、極性基濃度を上げる効果とその質を高める組成を設計採用し、出来るだけ分子吸光係数の限界値に到達を可能ならしめ、この間のプロセス阻害因子を排除するという内容を如実に証明している。

【0048】

実施例6. 各種精製色素物質の分子吸光係数と酸性純液体中の極性基濃度との関係

実施例1における色素物質の精製法を適用し下記顔料：

Paliotol Yellow D1819

Irgaphor Red B-CF

Heliogen Green L9361

を精製した。

これに、実施例 1 及び 2 における精製顔料：

Lionol Blue L6700F

Hostaperm Violet RL-Sp

を加えた、5点の精製色素物質について、液体の酸（純物質）中でのスペクトル測定を行い、色素物質の分子吸光係数の大きさが極性基の濃度の異なる雰囲気により如何に影響を受けるか調べた。測定法は希薄溶液での測定であるので、精製されたプレストケーキ中の水分は無視して、加熱残分測定値を用いて正確な g/g 濃度の溶液を作り、日立製分光光度計 U 3400 で吸光度を測定した。その測定値と液比重、色素物質の分子量から分子吸光係数を求めた。結果を表 5 に示す。

表 5

色素物質	界面の特性			分子吸光係数 ϵ_{\max}
	物質	比重	極性基濃度 mol/ml	
L6700F	醋酸	1.216	0.02531	21488
	酢酸	1.0492	0.01747	23032
	n-ヘキサン酸	0.92	0.00792	16887
	オクタン酸	0.91	0.00631	7365
	EtOH	0.7892	0.0171	34270
	n-ヘキサン	0.6603	0	11700
D1819	醋酸	1.216	0.02531	10584
	酢酸	1.0492	0.01747	12910
	n-酪酸	0.9563	0.01085	10137
	ヘキサン酸	0.92	0.00792	6602
	オクタン酸	0.91	0.00631	6964
	EtOH	0.7892	0.0171	12797
	n-ヘキサン	0.6603	0	1332
M=367	醋酸	1.216	0.02531	13600
	酢酸	1.0492	0.01747	16446
	n-酪酸	0.9563	0.01085	14116
	ヘキサン酸	0.92	0.00792	12735
	オクタン酸	0.91	0.00631	14057
	EtOH	0.7892	0.0171	17621
	n-ヘキサン	0.6603	0	1166
B-CF	醋酸	1.216	0.02531	13128
	酢酸	1.0492	0.01747	18443
	n-酪酸	0.9563	0.01085	18580
	ヘキサン酸	0.92	0.00792	10278
	オクタン酸	0.91	0.00631	12030
	EtOH	0.7892	0.0171	21688
	n-ヘキサン	0.6603	0	11671
L9361	醋酸	1.216	0.02531	27764
	酢酸	1.0492	0.01747	21447
	n-酪酸	0.9563	0.01085	19402
	ヘキサン酸	0.92	0.00792	20612
	オクタン酸	0.91	0.00631	9781
	EtOH	0.7892	0.0171	27251
	n-ヘキサン	0.6603	0	9362
M=1127	醋酸	1.216	0.02531	21447
	酢酸	1.0492	0.01747	18443
	n-酪酸	0.9563	0.01085	18580
	ヘキサン酸	0.92	0.00792	10278
	オクタン酸	0.91	0.00631	12030
	EtOH	0.7892	0.0171	21688
	n-ヘキサン	0.6603	0	1166
RL-Sp	醋酸	1.216	0.02531	27764
	酢酸	1.0492	0.01747	21447
	n-酪酸	0.9563	0.01085	19402
	ヘキサン酸	0.92	0.00792	20612
	オクタン酸	0.91	0.00631	9781
	EtOH	0.7892	0.0171	27251
	n-ヘキサン	0.6603	0	9362

本実施例は色素物質の分子吸光係数が酸基の液体空間で示す濃度增加に応じてその値を増大させることを示している。実施例5は、樹脂と液体とのレベル差の存在はあるが、樹脂中でも液体中と同じ効果をもつ事を実証した。故に本実施例は本発明の色素物質一般への拡張の可能性を証明した。

【0049】

比較例1. 各種顔料についての純液体中の極性基濃度と分子吸光係数

実施例6に準じて極性基濃度の効果について塩基性物質を用いて調べた。結果を表6に示した。

表6

色素物質	雰囲気の特性			分子吸光係数 ε_{max}		
	物質	比重	極性基濃度 mol/m	塩基	EtOH	Pig-EX/nヘキサン
L6700F M=576	トリエチルアミン	0.727	0.007184	8964		
	トリプロピルアミン	0.7567	0.005281	8366		
	トリブチルアミン	0.78	0.004207	3955		
	EtOH	0.7892	0.0171		34270	
	nヘキサン	0.6603	0			11700
D1819 M=367	トリエチルアミン	0.727	0.007184	4871		
	トリプロピルアミン	0.7567	0.005281	3747		
	トリブチルアミン	0.78	0.004207	991		
	EtOH	0.7892	0.0171		12797	
	nヘキサン	0.6603	0			1332
B-CF M=357.	トリエチルアミン	0.727	0.007184	9518		
	トリプロピルアミン	0.7567	0.005281	9191		
	トリブチルアミン	0.78	0.004207	5493		
	EtOH	0.7892	0.0171		17621	
	nヘキサン	0.6603	0			1166
L9361 M=1127	トリエチルアミン	0.727	0.007184	8538		
	トリプロピルアミン	0.7567	0.005281	14962		
	トリブチルアミン	0.78	0.004207	15246		
	EtOH	0.7892	0.0171		21688	
	nヘキサン	0.6603	0			11671
RL-Sp M=726	トリエチルアミン	0.727	0.007184	11903		
	トリプロピルアミン	0.7567	0.005281	14163		
	トリブチルアミン	0.78	0.004207	12049		
	EtOH	0.7892	0.0171		27251	
	nヘキサン	0.6603	0			9362

塩基性雰囲気の分子吸光係数を高めるための効果は、殆どなく、非極性媒体であるヘキサンと同レベルであり、これらの極性基をバインダー樹脂に導入しても目的のための期待は出来ない。

【0050】

実施例7. 溶解分散法での実証

本実施例では、精製色素物質と精製バインダー樹脂とで着色剤前駆体を得るに際し、現在の技術水準では到達しにくい分散手法が簡単に実施出来る使用例を示す。この手法は、精製色素物質と精製バインダー樹脂とを用いることで、分散阻害を起こす不純物電解質が低減されているから初めて可能になった手法である。

実施例1の手法に準じてフタロシアニン顔料 ECB-301（大日精化製、ピグメントブルー15:3）を精製し、加熱残分40%のプレストケーキを得た。又、実施例4で得た精製バインダー樹脂PR6（加熱残分39.2%）を用い

、次の配合で混合し、高速攪拌機ディスパーザーで2000rpmで30分攪拌し着色剤前駆体を造った。

サンプル	プレストケーキ	バインダー樹脂P R 6	P / B
S 1	1 0 重量部	5 重量部	2 / 1
S 2	1 0 重量部	1 0 重量部	1 / 1

これらを脱イオン水で1万倍に希釈してレーザー散乱方式の粒子径分布測定器（マイクロトラック製、 U P A）で粒子径を測定した。結果は次の通りであった

	D 1 0	D 5 0	D 9 0
S 1	0.1753	0.3642	3.2959
S 2	0.1053	0.2079	1.9761

同様な手法で、実施例1のプレストケーキ顔料L6700Fを用い、 P R 6 とでP / B = 1 / 1 の条件でS 3 を作った。同じく粒子径分布を測定した。測定結果を示す。

【0051】

表7. 着色剤前駆体の粒子系分布

粒子径 μm	頻度%	粒子径 μm	頻度%
0.009	0	0.0859	6.46
0.0107	0	0.1022	6.47
0.0128	0	0.1215	6.8
0.0152	0	0.1445	7.34
0.0181	0	0.1719	7.73
0.0215	0	0.2044	7.29
0.0255	0	0.2431	5.51
0.0304	2.38	0.2891	2.96
0.0361	11.4	0.3437	1.04
0.043	11.03	0.4088	0
0.0511	9.05	0.4861	0
0.0608	7.69	0.5781	0
0.0723	6.85	0.6875	0

本実施例は、本発明の精製原料により、簡単に本発明の着色剤前駆体を作ることが出来ることを示している。

【0052】

実施例8. 最終イオン交換工程の必要性

次に、本発明の最終工程がなぜ必要かを示す。

実施例5で得た固形の着色剤前駆体PR2-DFM及びPR4-DFMを用い、下記配合で溶解した。

PR2-DFM	1 重量部
PR4-DFM	9 重量部
NMP (N-メチル-2-ピロリドン)	40 重量部
PK-208	1 重量部

ここで、PK-208（三菱化学製カチオン交換樹脂「ダイヤイオン」）は、H型に活性化したのち、60℃で十分乾燥し、先行の実施例にならって粉末化したものを使用した。溶解は60℃で1時間攪拌して行った。次いで80メッシュナイロングラス過布で濾過した。

得られた溶液を2分割し一方は8000rpmで10分、高速遠心分離し粘度測定を行なった。

遠心分離の時、沈降は見られなかった。粘度測定結果は次の通りであった。

アイテム	遠心分離なし	遠心分離したもの
加熱残分 %	19.1	18.4
<u>粘度測定詳細</u>		
5 rpm	42.12 cps	39.36 cps
10 rpm	34.92 cps	
20 rpm		28.68 cps

このデータから、最終工程として、着色剤前駆体のイオン交換を行えば、チキソトロピック特性の少ない着色剤が得られることが分かる。また、イオン交換後にさらに遠心分離を行うことにより、一層チキソトロピック特性の少ない着色剤

が得られることが例証された。

【0053】

比較例2. 着色剤前駆体の精製の効果

実施例8の最終工程の必要性を比較例で示す。実施例8とPK-208の添加をしない以外は全く同じ過程をふんで粘度測定をした。結果は次の通りであった。

アイテム	遠心分離なし	遠心分離したもの
加熱残分 %	18.9	17.7
粘度測定詳細		
1 rpm	553.2 cps	501.6 cps
2.5 rpm	239.0 cps	234 cps

本比較例と実施例8から最終工程のイオン交換工程が如何に必要かが実証される。

【0054】

【発明の効果】

本発明の製造方法によれば、多目的に使用される着色剤について、色素物質の本来持っている色についての特性を最大限に引き出す事が出来、結果として、少量の使用で優れた発色性を發揮できる着色剤の提供が可能となる点である。

従って本発明の製造法で製造された着色剤（カララント）は塗料、インキはもとより、カラーフィルター、カラー複写機、カラープリンター等のIT機器用のパーツ、トナー、インキ、及びこれから開発されてくるナノメーターサイズの着色剤用途に活用され得るものである。また、本発明の着色剤はチキソトロピック特性も低いという利点を有する。

【図面の簡単な説明】

【図1】

銅フタロシアニンブルー顔料L6700Fの分散液の精製前 (ϵ (RAW)) 及び精製後 (ϵ (EX)) のスペクトル測定の結果を示す。

【図2】

Hostaperm Violet RL-Spの分散液の精製前 (ϵ (RAW)) 及び精製後 (ϵ (E-X)) のスペクトル測定の結果を示す。

【図3】

表4に示した、色素物質の分子吸光係数の雰囲気（媒体（ポリマー）中の極性基濃度、mol/ml）依存性を示すグラフである。

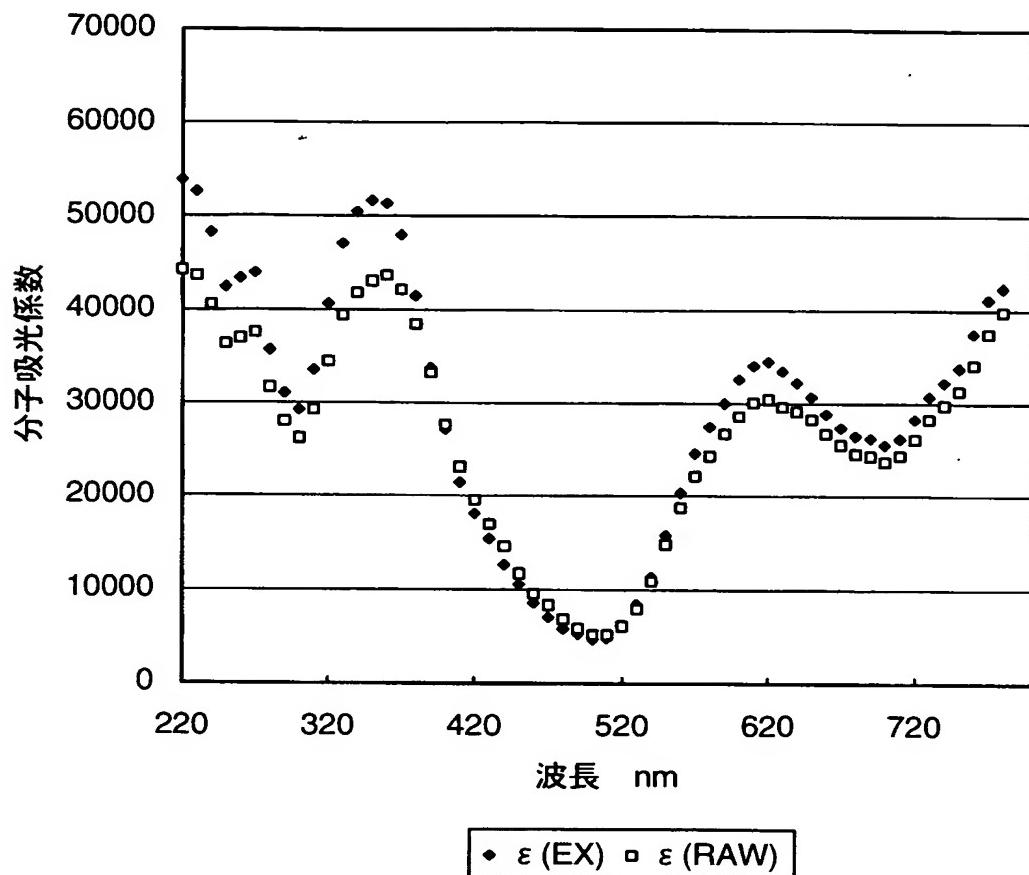
【図4】

表4に示した、色素物質の分子吸光係数の雰囲気（極性基空間濃度（ポリマー+色素物質中の濃度）、mol/ml）依存性を示すグラフである。

【書類名】 図面

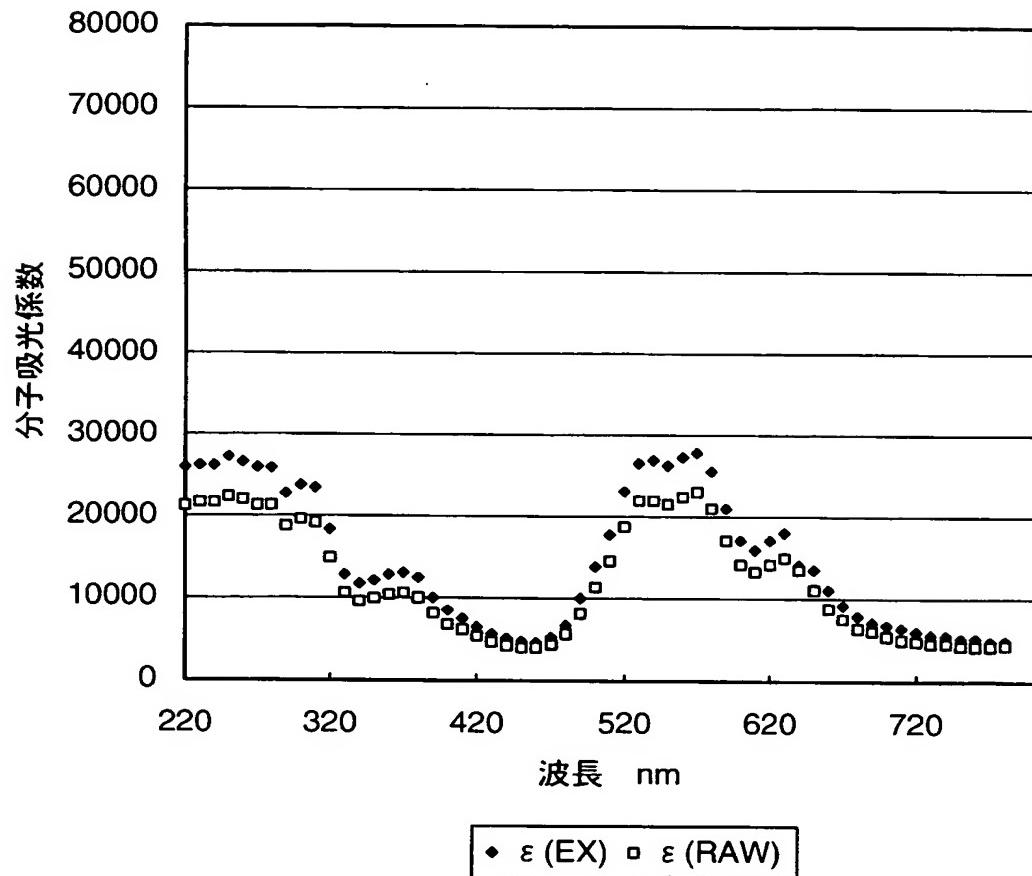
【図1】

L6700Fのイオン交換によるスペクトル差異



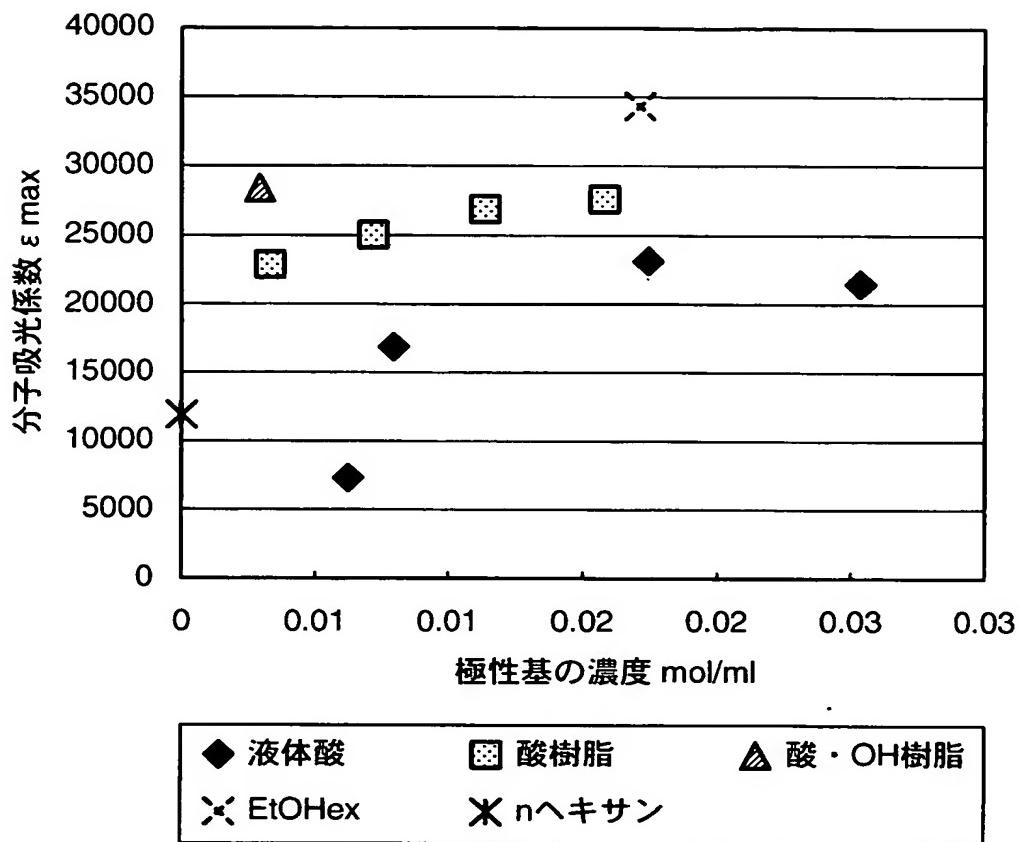
【図2】

RL-Spのイオン交換によるスペクトル差異



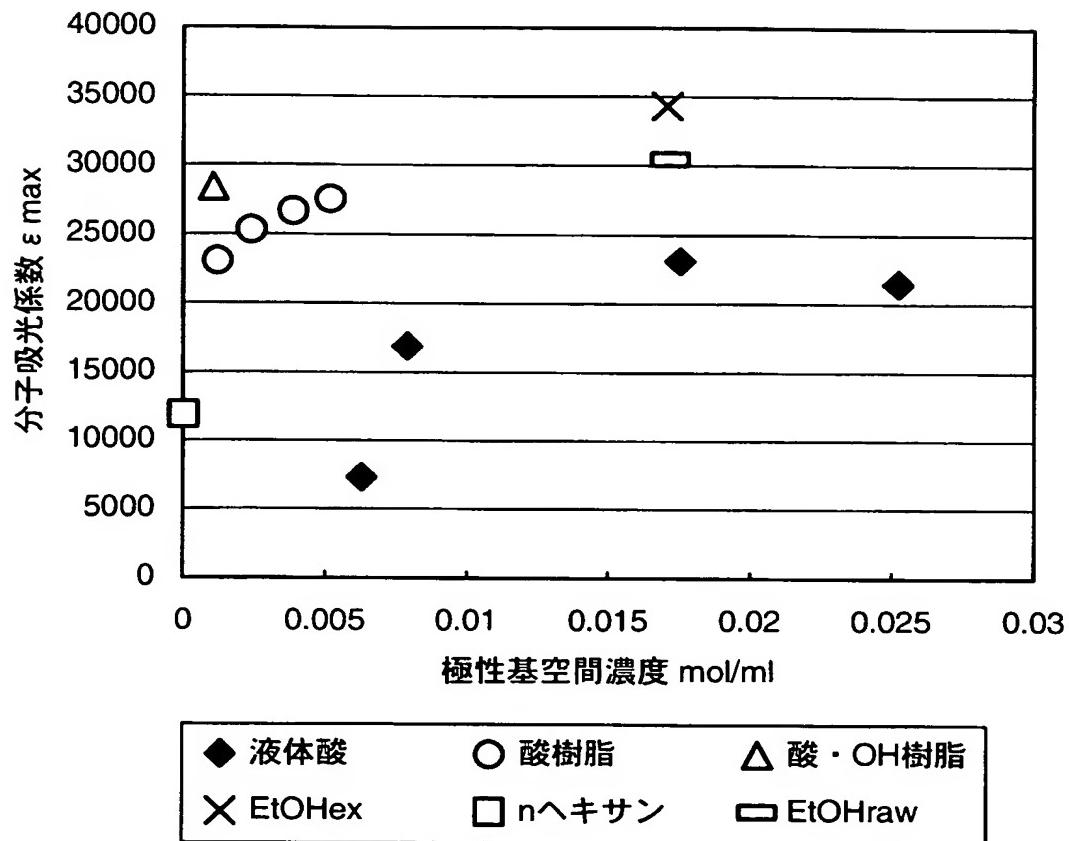
【図3】

分子吸光係数の雰囲気依存



【図4】

分子吸光係数の雰囲気依存



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 少量の使用で優れた発色性を發揮し、チキソトロピック性も低い着色剤を提供する製造方法を提供すること。

【解決手段】 本発明の構成は、色素物質のイオン交換法で分子吸光係数を高め、これによりP/BのB（樹脂）を増加できる余地を作り、次いで、樹脂の役割である、極性基濃度を上げる効果とその質を高める組成を設計採用し、出来るだけ分子吸光係数の限界値に到達を可能ならしめ、この間のプロセス阻害因子を排除するという内容となっている。

【選択図】 なし

特願 2003-106445

出願人履歴情報

識別番号 [592161213]

1. 変更年月日 1992年 7月24日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都葛飾区西新小岩3丁目5番1号
氏 名 大成化工株式会社